

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

51/68 ©Derwent  
AN - 1989-050152 [07]  
XA - C1989-022058  
TI - Heat-resistant **polyurethane elastomer** prepn. - by reacting **poly:hydroxy hydrocarbon polymer** and (polymeric) **di:phenyl methane di:isocyanate** or its deriv.  
DC - A25 A85 G03  
AW - POLYMERISE  
PA - (MITU ) MITSUBISHI CHEM IND LTD  
NP - 1  
NC - 1  
PN - JPO1006017 A 19890110 DW1989-07 6p \*  
AP: 1987JP-0161997 19870629  
PR - 1987JP-0161997 19870629  
AB - JPO1006017 A  
Polyurethane elastomer is prepd. by reacting (A) **poly hydrocarbon polymer which contains an average of 1-8 OH gps. and has a number average mol. wt. of 500-20000** and iodine value up to 100 and fluidity at room temp. and (B) **diphenylmethane diisocyanate, polymeric diphenylmethane diisocyanate** or its deriv. It has a decrease in tensile stress M100 of up to 30% (JIS K-6301). (A) is prepd. by radically, anionically cationically (sic) polymerising a diene monomer (pref. 1,3-butadiene) and up to 30 wt.% comonomer (e.g. styrene, acrylonitrile, methyl (meth)acrylate or vinyl acetate), introducing the terminal OH gps. and opt. hydrogenating the polymer in the presence of a hydrogenating catalyst. (A) is blended opt. with 0-49 wt.% other polyol or adduct of lower polyol with propylene oxide). (B) is, e.g. diphenylmethane diisocyanate, polymeric diphenylmethane diisocyanate or its deriv. (e.g. liq. prepd. by partly imidating diphenyl diisocyanate or adduct prepd. by addn. reacting various polyols with diphenyl diisocyanate or polymeric diphenylmethane diisocyanate).  
USE/ADVANTAGE - The elastomer has a high and retained heat resistance, resistance weathering and hydrolysis and is insulating. It is used as a sealant for electronic parts, vibration-proofing and moisture-proofing potting material for , interlaminar insulator for wires and coils, sealant for buildings, adhesive, etc. (0/0)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-6017

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 G 18/76  
18/62

識別記号

NFH  
NEN

庁内整理番号

7602-4J  
7602-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性ポリウレタンエラストマー

⑯ 特 願 昭62-161997

⑰ 出 願 昭62(1987)6月29日

⑱ 発 明 者 後 藤 純 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 太 田 隆 之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 笠 井 厚 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

耐熱性ポリウレタンエラストマー

## 2 特許請求の範囲

- (1) (a) / 分子当りの平均水酸基数が1~8ケの  
数平均分子量500~20,000の範囲に  
ありヨウ素価が100以下で、かつ常温  
で流動性のあるポリヒドロキシ炭化水素  
系重合体、

および

- (b) ジフェニルメタンジイソシアネート、ポ  
リメリックジフェニルメタンジイソシア  
ネート及びその誘導体から選ばれるイソ  
シアネート化合物

の反応により得られ、JIS K 6301で規定  
された $M_{100}$ の低下率が耐熱試験後においても  
30%以下の範囲にある耐熱性ポリウレタン  
エラストマー。

- (2) ポリヒドロキシ炭化水素系重合体が、ポリ

ヒドロキシポリブタジエンの二重結合を水素  
添加することにより得られたものであること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポ  
リウレタンエラストマー。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐熱性ポリウレタンエラストマーに  
関する。詳しくは、特定の構造のポリオールと  
ポリイソシアネート化合物を組み合わせること  
により合成される、非常に耐熱性、耐加水分解  
性に優れたポリウレタンエラストマーに関する。

〔従来の技術〕

炭化水素系ポリオールとポリイソシアネート  
よりなるポリウレタンエラストマーは、主鎖中  
にウレタン結合以外の極性基を実質的に含まな  
いため、電気絶縁性、耐熱性、耐加水分解性  
に優れていることは公知である。

しかしながら、この炭化水素系ポリオールを  
主成分とするポリウレタンも、通常主鎖の炭化  
水素構造に比較してウレタン結合自体の熱分解

温度が著しく低いため、苛酷な条件下で使用した場合、ウレタン結合の開裂による物性の低下をきたし易く、必ずしも原料であるところのポリオール<sup>1</sup>の耐熱性を十分には発揮することができなかった。

〔発明の目的〕

本発明者等は以上のような現状に鑑み、炭化水素系ポリオールウレタンの耐熱性改良を目的として鋭意検討の結果、特定のポリイソシアネート化合物を硬化剤として用いることにより、著しく耐熱性の高いポリウレタン<sup>2</sup>エラストマーが得られることを見出し、本発明到達した。

即ち本発明の要旨は、

- (a) 1分子当りの平均水酸基数が1~8ケの数  
平均分子量500~20,000の範囲にあり、  
ヨウ素価が100以下で、かつ常温で流動性のあるポリヒドロキシ炭化水素系重合体  
および
- (b) ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリ  
メリックジフェニルメタンジイソシアネー

合し末端を水酸基化した上で、必要に応じて公知の手法で水素添加すればよい。

その他の製法としては、イソブチレン-ジエン系モノマー共重合体、あるいはオレフィン（たとえばエチレン、プロピレンなど）-非共役ジエン（又は共役ジエン）共重合体の酸化分解還元による方法などがあげられる。

このうち、ポリヒドロキシジエン系重合体の水素添加物が好ましい。

ポリヒドロキシジエン系重合体は、共役ジエンまたは、共役ジエンとビニルモノマーを原料として周知の方法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法などによって製造される。ラジカル重合による場合、過酸化水素を重合開始剤として重合すれば直接末端に水酸基を有する共役ジエン系ポリマーまたはコポリマーが得られるが、アニオン重合による場合、まずアニオン重合触媒を用いて末端にアルカリ金属が結合した構造のリビングポリマーを製造し、次いでモノエポキシ化合物、ホルムアルデヒド等を反応さ

し及びその誘導体から選ばれるイソシアネート化合物

の反応により得られ、JIS K 6301で規定された $M_{100}$ の低下率が、耐熱試験後においても30%以下の範囲にある耐熱性ポリウレタンエラストマーに存する。

〔発明の構成〕

以下、本発明を更に詳しく説明する。

発明の耐熱性ポリウレタンエラストマーを製造するのに用いられるポリヒドロキシ炭化水素系重合体としては、1分子あたりの平均水酸基数（以下単に「水酸基数」という）が1~8ケのもの、好ましくは1.5~3.0のもので、数平均分子量が500~20,000、主鎖の構造がヨウ素価100以下の炭化水素であって、常温で流動性のあるものが使用される。

このようなポリヒドロキシ炭化水素系重合体の製法については特に制限はなく、各種ビニルモノマー、ジエン系モノマーをラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等公知の重合法で重

せ、加水分解することにより製造することができる。原料共役ジエンとしては、イソブチレン、クロロブレン等も使用しうるが、1,3-ブタジエンが好ましい。共重合成分としては、スチレン、アクリロニトリル、メチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル等のビニルモノマーが挙げられる。共重合成分の使用量は総モノマー量の30重量%以下が好ましい。

また、ポリヒドロキシジエン系重合体は、耐熱性を向上させるため必要に応じて水素添加されるが、この反応は、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム等の触媒を単独であるいは担体に担持して用いて、常法により、水素下において実施すればよい。

なおここで、十分な耐熱性を得るためには、重合体中に含まれる二重結合がヨウ素価で100以下、好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下であることが望ましい。

なお、ポリヒドロキシジエン系重合体が、1,4-ポリブタジエン構造を多く有する場合は、

この水素添加により結晶性のポリエチレン構造となるため、常温における流動性及び各種可塑剤との相溶性を失う。従って、作業性の面からは、ポリヒドロキシ炭化水素系重合体中の、 $\beta$ -ポリブタジエン構造が30%以下であることが望ましい。

なお、本発明に於てポリヒドロキシ炭化水素系重合体の一部を他のポリオールで置き替えることもできる。他のポリオールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ヒマシ油系ポリオール等のポリエステルポリオール、エチレングリコール、トリメチロールプロパン等の低級ポリオール或いは、これら低級ポリオールにプロピレンオキサ이드等を付加したもの等が挙げられる。置換し得る量はポリヒドロキシ炭化水素系重合体の0~49重量%である。この範囲を越えるとポリヒドロキシ炭化水素系重合体の特徴であるところ

シアン化合物を使用した場合では得られないものであり、またポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール等の他のポリオールを用いたものでは、同様のイソシアネート化合物で硬化しても、本発明のエラストマー程の高い耐熱性を期待することはできない。

ポリヒドロキシ炭化水素系ポリオールとイソシアネート化合物の反応の手法に関しては特に制限はなく、ワンショット法、プレポリマー法いずれも採用しうるが、官能基の当量比は、 $\text{NCO基}/\text{OH基} = 0.7 \sim 1.5$ 、好ましくは0.9~1.2となる範囲で使用される。

反応に際しては、必要に応じてジブチルチンラウレート等の触媒を添加することにより時間を短縮することができるが、本発明の炭化水素系ポリオールを用いる系においては、たとえ触媒を全く添加しなくても反応速度が他の系に比較して著しく速い。一般にウレタン化触媒の添加は、硬化物の耐熱性を低下させることが知られているが、本発明のウレタンエラストマーで

の耐加水分解性、耐候性及び耐熱性等が劣るため好ましくない。

次に、本発明において使用されるイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート及びこれらの各種誘導体が挙げられる。誘導体としては、ジフェニルメタンジイソシアネートの一部をカルボジイミド化することにより液状化したもの、また各種ポリオールにジフェニルメタンジイソシアネート或いはポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートを付加したもの等が挙げられる。これらの化合物は、単独でもあるいは2種類以上組み合わせて使用しても良い。

本発明のポリヒドロキシ炭化水素系ポリオールは、これらのイソシアネート化合物と反応させることにより、特異的に著しく耐熱性の高いウレタン結合を形成する。これは、各種脂肪族系、及び脂環式イソシアネート化合物ないしは、トリレンジイソシアネート等の他の芳香族イソ

シアネートの添加が比較的少量で十分であるため、耐熱性に悪影響を及ぼすことが少ない。

本発明で使用する常温で流動性のあるポリヒドロキシ炭化水素系重合体は、各種の可塑剤例えばジオクチルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジオクチルセバケート等のエステル類、トリキシリレニルフォスフェート等のリン酸エステル類、パラフィン系、ナフテン系等の炭化水素系オイル類等と常温で相溶するため、必要に応じてこれら可塑剤を配合して粘度を下げるにより作業性を改善し、また硬化物の硬度を調節することが容易である。この場合、ポリヒドロキシ炭化水素系重合体の5~80重量%を配合できる。

さらに、本発明のポリウレタンエラストマーには、シリカ、含水シリカ、アルミナ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、有機繊維、ガラス繊維等の充填剤を、また、難燃剤、安定剤等ウレタン工業、ゴム工業等で使用されている公知の添加剤

を必要に応じて使用することができる。

#### 〔発明の効果〕

以上の様にして得られる本発明のウレタンエラストマーは、特別な安定剤処方をおこなわなくても特異的に高い耐熱性を示す。

すなわち、厚さ2mmのシートを150℃のギアオープン中に放置し、96時間劣化試験を行った後も、JIS K 6301で規定された100%引張応力(M<sub>100</sub>)がほとんど低下せず、劣化試験前と比較して、その低下率は30%以下にすぎない。

また、本発明の処方に可塑剤を配合した系では、高温の加熱試験を行なうと、可塑剤の揮発によりややM<sub>100</sub>が上昇する場合があるが、本発明以外の系において観察されるような、本質的なポリウレタン構造の分解によると見られる物性の低下はなく、実用温度範囲においては長期間の信頼性を保持することが予想される。

以上のような耐熱性に加えて、本発明のウレタンエラストマーは炭化水素骨格に起因する優

れた耐候性、耐加水分解性、電気絶縁性を有しているため、電子部品の封止材をはじめとする、電気、電子工業向け防振、防湿用ポッティング材、海上機器の防水コーティング、ポッティング材、自動車工業で用いられる電子部品、電装品のポッティング材、防振ポッティング材、電線・コイルの層間絶縁材、建築用シーリング材、各種接着剤、コーティング材として使用でき、工業上極めて重要である。

#### 〔実施例〕

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの例によって拘束を受けるものではない。

尚、以下の実施例及び比較例において、硬化に要する時間はJBR型キュラステーターにより決定し、硬化物の耐熱性は、JIS K-6301に従い23℃において測定した100%引張応力の保持率で表わす。

また、熱重量分析(TGA)は、昇温速度15℃/minで空気中において測定した。

#### 実施例1

三菱化成社製 ポリテールHA(商品名、水酸基当量:0.904、数平均分子量:2000の飽和炭化水素系ポリオール)35g、3官能のポリメリッグジフェニルメタンジイソシアネート(MD化成社製、商品名:PAPI-135)4.2gをビーカーにとり、スパチュラで十分に攪拌、混合した後、厚さ2mmのスペーサーに流し込み、100℃で熱プレスして硬化シートを作成した。

#### 実施例2

実施例1で使用したポリテールHA 100gに、イソシアネート基がこの水酸基の2倍量となるよう2官能の液状変性MDI(MD化成社製、商品名:アイソネート143L)26gを添加し、セバブルフラスコ中で80℃ 3時間反応させて、イソシアネート基を末端に持つブレポリマーを合成した。

このブレポリマー38gに、水酸基がブレポリマー末端のイソシアネート基と当量になるよ

う、2,6-ヘキサントリオール1.2g、さらに触媒としてジブチルチンメルカプチド10ppmを添加し、実施例1と同様にしてプレス成型し、硬化シートを得た。

#### 実施例3

可塑剤として、共同石油社製パラフィン系プロセスオイル、商品名:P-200を40g添加すること以外、実施例1と全く同様にして硬化シートを作成した。

#### 比較例1、2

ポリオールとして、それぞれポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールを使用する以外、実施例1と同様にして硬化シートを作成した。

但し、これらのポリオールは、そのままでは実施例と比較して硬化が非常に遅いため、適宜触媒(ジブチルチンメルカプチド)を添加して硬化時間が実施例と同程度になるよう調節した。

比較例3~5

イソシアネート化合物として、それぞれ2,4

ートリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホレンジイソシアネート(IPDI)を使用する以外、実施例2と全く同様にしてプレポリマーを合成し、1,2,6-ヘキサントリオールで架橋して硬化シートを得た。

#### 比較例6

可塑剤として、共同石油社製パラフィン系プロセスオイルP-200を添加すること以外、比較例3と全く同様にして硬化シートを作成した。

実施例、比較例の硬化物の組成差および硬化に要した時間を表-1にまとめる。

#### <耐熱性の測定>

耐熱性を比較するため、実施例1及び比較例1~3の硬化物及びポリテールHAのTGAを測定した。結果を図-1に示す。

ポリテールHAをポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートで硬化したものは、原料であるポリテールよりも大幅に熱安定性が高く

なっているが、2,4-TDIで硬化したものは未硬化のポリテールとはほぼ同程度の温度で分解を開始する。

一方、他のポリオールを使用したものでは、実施例と同一のイソシアネート化合物を用いても、明らかに耐熱性が劣る。

さらに、実施例1、2及び比較例2~5の硬化シートを、150℃のギアオープン中に放置し、引張応力の変化を測定した。また、可塑剤を配合した系においては、可塑剤の揮発による影響を抑えるため100℃で同様の劣化試験を行った。結果を表-1、図-2および図-3にまとめる。

比較例の組成では、150℃2日、ないしは100℃2週間程度で引張応力が大幅に低下しているが、本発明のウレタンエラストマー組成物は、それぞれ4日、4週間後もほとんど変化しておらず、耐熱性が著しく高いことが認められた。

表 - 1

		組 成							硬化時間(100℃)		150℃ 96時間加熱後の M <sub>100</sub> 低下率 (%)	
		ポリヒドロキシ 炭化水素系重合体		イソシアネート化合物		架 橋 剤		可塑剤	触媒量 PPM	ゲル化 開始 (分)		硬 化 (分)
		名 称	g	名 称	g	名 称	g					
実 施 例	1	ポリテールHA	33	PAPI-135	42	-		-	0	6	70	0
	2	ポリテールHA	30	143L	28	ヘキサントリオール	12	-	10	2	40	6
	3	ポリテールHA	33	PAPI-135	42	-		40	100	3	40	0
比 較 例	1	PP-2000 <sup>1)</sup>	40	PAPI-135	38	-		-	200	3	70	-
	2	PP-67 <sup>2)</sup>	40	PAPI-135	38	-		-	600	6	160	-
	3	ポリテールHA	30	2,4-TDI	47	ヘキサントリオール	12	-	80	8	90	42
	4	ポリテールHA	30	HMDI	46	ヘキサントリオール	12	-	50	12	120	32
	5	ポリテールHA	30	IPDI	63	ヘキサントリオール	12	-	230	6	80	100
	6	ポリテールHA	30	2,4-TDI	47	ヘキサントリオール	12	37	100	20	120	-

1) 三洋化成社製 数平均分子量約2000のポリプロピレングリコール

2) 旭電化工業社製 数平均分子量約2000のポリエステルグリコール

## 4 図面の簡単な説明

図-1は実施例1と比較例1〜3で得られた硬化物、及びポリテールHAの熱重量分析(TGA)を、図-2、図-3は実施例及び比較例で得られた硬化シートを150℃、及び100℃のギアオープン中に放置した際の引張応力の変化を示す。

出願人 三菱化成工業株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
ほか/名

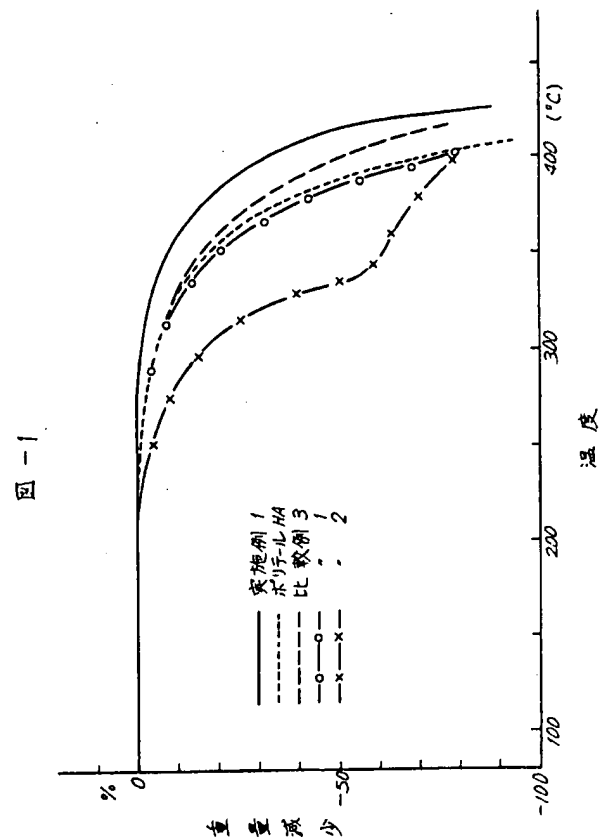


図-2

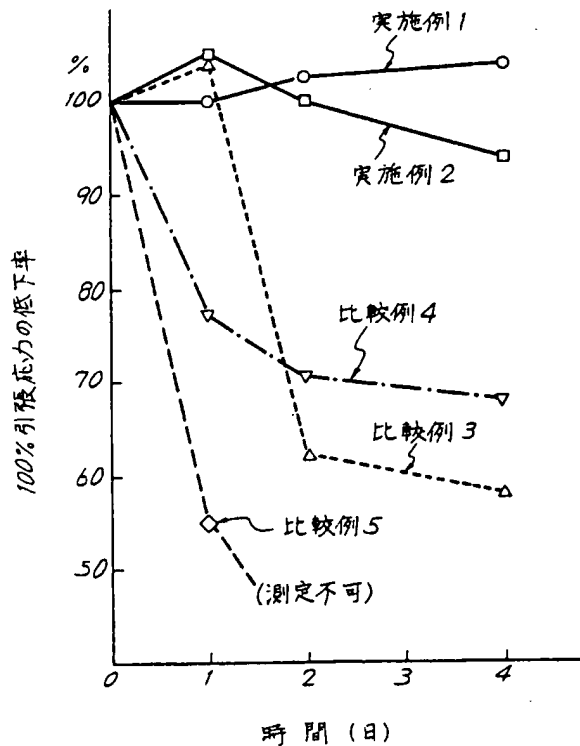


図-3

